

## 明細書

### グリーンシートの積層方法と積層セラミック電子部品の製造方法

#### 発明の詳細な説明

[0001]

#### 技術分野

[0002] 本発明は、グリーンシートの積層方法と積層セラミック電子部品の製造方法に係り、さらに詳しくは、たとえば誘電体グリーンシート表面に電極を接着して転写する際に、その作業を効率的に行うための方法に関する。

#### 背景技術

[0003] 積層セラミックコンデンサ等の積層セラミック電子部品を製造するには、通常、セラミック粉末、バインダ(アクリル樹脂、ブチラール樹脂など)、可塑剤(フタル酸エステル類、グリコール類、アジピン酸、磷酸エステル類)及び有機溶剤(トルエン、MEK、アセトン)からなるセラミック塗料を準備する。次に、このセラミック塗料を、ドクターブレード法などを用いて、支持体(PET、PPなどの支持シート)等に塗布し、加熱乾燥させた後、PETフィルムを剥離してセラミックグリーンシートを得る。次に、このセラミックグリーンシート上に内部電極を印刷して乾燥させ、これを積層したものをチップ状に切断してグリーンチップとし、これらのグリーンチップを焼成後、外部電極を形成し積層セラミックコンデンサなどの電子部品を製造する。

[0004] ところが、きわめて薄いグリーンシートに内部電極用ペーストを印刷する場合には、内部電極用ペースト中の溶剤がグリーンシートのバインダ成分を溶解または膨潤させたり、電極ペーストがグリーンシート中にしみこむといった不具合があり、短絡不良の発生原因となり得る。

[0005] そこで、グリーンシートとは別の支持体上に電極を形成し、これをグリーンシートに接着および転写する乾式電極転写方法が提案されている。また、電極を支持体から良好に剥離するために、支持体上に剥離層を予め形成しておき、その上に電極を形成する方法や、グリーンシートと電極との接着を良好にするために、両者のいずれかに予め接着層を接着および転写しておく方法も提案されている。

[0006] しかしながら、電極やグリーンシートの上に接着層を連続的に転写した後に、これを巻き取ると、電極やグリーンシート表面の接着層の粘着性により、支持体の背面に貼り付いてしまうという問題がある。また、支持体の両面に剥離容易化表面処理を施すことにより、貼り付きを抑えることができるが、支持体を剥離する際に支持体を保持にくくなったり、支持体を走行させる際に走行させるためのロールとの間に滑りが発生するという問題がある。

### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、このような実状に鑑みてなされ、その目的は、グリーンシートおよび／または電極層を含む積層単位が形成された支持シートを巻き取る際には、積層単位が支持シートの裏面に貼り付くことが無く、容易に巻き解すことができ、しかも、積層単位を積層する際には、積層単位から前記支持シートを容易に剥離することができるグリーンシートの積層方法を提供することである。また、本発明の他の目的は、そのグリーンシートの積層方法を用いて、容易且つ効率的に積層セラミック電子部品を製造することができる方法を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するために、本発明に係るグリーンシートの積層方法は、支持シートの表面に、電極層および／またはグリーンシートから成る積層単位を積層し、積層単位付き支持シートを形成する工程と、前記積層単位付き支持シートを巻き取り、ロール体を形成する工程と、前記ロール体を巻き解し、前記積層単位付き支持シートを、積層すべき層の上に置き、前記支持シートを前記積層単位から引きはがし、前記積層単位を積層する工程とを有するグリーンシートの積層方法であって、前記支持シートの裏面には、前記積層単位の幅と同等以上の幅の剥離容易化表面処理が成されており、しかも、剥離容易化表面処理が成されていない粘着可能部分が形成してあることを特徴とする。

[0009] 本発明の方法は、積層単位の表面に接着層が積層される場合に、特に有効である。すなわち、積層単位の表面に接着層などの粘着層が形成される場合には、その積

層単位が形成された支持シートを巻き取ると、従来では、積層単位の表面が支持シートの裏面に貼り付いてしまう。そのために、支持シートの裏面の全面に、剥離容易化表面処理を施すことも考えられる。しかしながら、この従来の方法では、積層単位を積層する際に、支持シートを積層単位から剥離する作業が困難になる。その理由は次の通りである。支持シートを積層単位から剥がす際には、支持シートの裏面に粘着テープを貼り付けて、支持シートを剥がす作業を行うことが便利である。しかし、支持シートの裏面に剥離容易化表面処理が施してある場合には、粘着テープが支持シートの裏面に接着せず、支持シートの剥離作業を効率的に行うことができない。

- [0010] 本発明では、支持シートの裏面には、粘着可能部分が存在するために、その裏面には、粘着テープ(粘着シート)などの支持シート剥離治具を容易に取り付けることができる。したがって、支持シートを積層単位から剥がす際には、支持シートの裏面に粘着テープを貼り付けて、支持シートを容易に剥がすことができ、積層単位の積層作業(転写および接着工程を含む)の効率化を図ることができる。
- [0011] また、本発明の方法では、支持シートの裏面には、前記積層単位の幅と同等以上の幅の剥離容易化表面処理が成されている。そのため、積層単位付き支持シートを巻き取り、ロール体を形成する際でも、積層単位の表面が支持シートの裏面に貼り付くこともなく、ロール体の巻き解し時に、積層単位の最表面層が欠損するなどの不都合もない。したがって、積層単位を、良好に積層(転写および接着工程を含む)し、グリーンシートおよび／または電極層の薄層化および多層化に寄与することができる。
- [0012] なお、本発明において、剥離容易化表面処理とは、積層単位を支持シートの表面または裏面から容易に剥離可能にするための表面処理であり、たとえば、シリコン処理、アルキド樹脂処理、メラミン樹脂処理などが例示される。支持シートとしては、特に限定されないが、たとえばPETシートなどが例示される。
- [0013] 好ましくは、前記粘着可能部分が、前記支持シートの裏面に、支持シートの長手方向に沿って連続的または断続的に形成してある。粘着可能部分は、粘着テープなどの剥離治具が接着される部分であり、その部分は、支持シートの長手方向に沿って連続的に形成することが好ましいが、断続的に形成しても良い。
- [0014] 好ましくは、前記剥離容易化表面処理が施してある部分が、前記支持シートの裏面

に長手方向に沿って連続的に形成してある。積層単位付き支持シートを巻き取った場合には、支持シートの裏面には、積層単位の表面が連続的に接触するからである。

- [0015] 好ましくは、前記粘着可能部分が、前記支持シートの裏面に、支持シートの幅方向片側または両側に形成してある。支持シートの幅方向片側のみに粘着可能部分を形成しても、粘着テープなどの剥離治具を接着することができるが、その接着を、より確実にするためには、粘着可能部分は、両側に形成することが好ましい。
- [0016] 好ましくは、前記支持シートの表面の全面に、前記剥離容易化表面処理が施してある。支持シートの表面には、後で剥離されるべき積層単位が形成され、粘着テープなどの剥離治具を接着する必要がないからである。ただし、支持シートの表面にも、裏面の剥離容易化表面処理の幅と同等以上の剥離容易化表面処理を施し、残りの部分に粘着可能部分を形成しても良い。
- [0017] 好ましくは、前記ロール体を巻き解し、前記積層単位付き支持シートを切断し、切断された前記積層単位付き支持シートを、積層すべき層の上に置き、前記支持シートを前記積層単位から引きはがし、前記積層単位を積層する。ロール体から巻き解された積層単位付き支持シートを切断することなく、積層単位のみを積層することも考えられるが、積層単位付き支持シートを切断した後に、積層する方が容易である。
- [0018] 好ましくは、前記積層単位が、所定パターンの電極層と、その所定パターンの電極層の間の余白部分に形成してある余白パターン層とを有する。電極層による段差を解消するためには、余白パターン層を形成することが好ましい。
- [0019] 本発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法は、  
上記に記載のグリーンシートの積層方法を用いて積層された積層体を、脱バインダ処理して焼成することを特徴とする。本発明に係るグリーンシートの積層方法を用いて、積層セラミック電子部品を製造することで、誘電体層および／または内部電極層の薄層化および多層化を容易に実現することができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0020] [図1]図1は本発明の一実施形態に係る製造方法により得られた積層セラミックコンデンサの概略断面図である。

[図2]図2(A)は図1に示す積層セラミックコンデンサを製造するための工程を示す要部断面図、図2(B)は図2(A)に示す支持シートの要部背面図である。

[図3]図3は図2(A)の続きの工程を示す要部断面図である。

[図4]図4は図3の続きの工程を示す要部断面図である。

[図5]図5は図4の続きの工程を示す要部断面図である。

[図6]図6は図5の続きの工程を示す要部断面図である。

[図7]図7は図6に示す積層単位付き支持シートの巻き取り工程を示す概略図である。

[図8]図8は巻き取り後の支持シートの重なり状態を示す要部断面図である。

[図9]図9は積層単位の積層方法を示す概略図である。

[図10]図10は図9の続きの工程を示す概略図である。

[図11]図11は図9の続きの工程を示す概略図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

まず、本発明に係るグリーンシートの積層方法を用いて製造される電子部品の一実施形態として、積層セラミックコンデンサの全体構成について説明する。

[0022] 図1に示すように、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ2は、コンデンサ素体4と、第1端子電極6と第2端子電極8とを有する。コンデンサ素体4は、誘電体層10と、内部電極層12とを有し、誘電体層10の間に、これらの内部電極層12が交互に積層してある。交互に積層される一方の内部電極層12は、コンデンサ素体4の第1端部の外側に形成してある第1端子電極6の内側に対して電気的に接続してある。また、交互に積層される他方の内部電極層12は、コンデンサ素体4の第2端部の外側に形成してある第2端子電極8の内側に対して電気的に接続してある。

[0023] 本実施形態では、内部電極層12は、後で詳細に説明するように、図2～図12に示すように、電極層12aをセラミックグリーンシート10aに転写して形成される。

[0024] 誘電体層10の材質は、特に限定されず、たとえばチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムおよび／またはチタン酸バリウムなどの誘電体材料で構成される。各誘電体層10の厚みは、特に限定されないが、数 $\mu\text{m}$ ～数百 $\mu\text{m}$ のものが一般的である。

。特に本実施形態では、好ましくは5 μ m以下、より好ましくは3 μ m以下に薄層化されている。

- [0025] 端子電極6および8の材質も特に限定されないが、通常、銅や銅合金、ニッケルやニッケル合金などが用いられるが、銀や銀とパラジウムの合金なども使用することができる。端子電極6および8の厚みも特に限定されないが、通常10～50 μ m程度である。
- [0026] 積層セラミックコンデンサ2の形状やサイズは、目的や用途に応じて適宜決定すればよい。積層セラミックコンデンサ2が直方体形状の場合は、通常、縦(0. 6～5. 6m m、好ましくは0. 6～3. 2mm)×横(0. 3～5. 0mm、好ましくは0. 3～1. 6mm)×厚み(0. 1～1. 9mm、好ましくは0. 3～1. 6mm)程度である。
- [0027] 次に、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ2の製造方法の一例を説明する。
- [0028] (1)まず、焼成後に図1に示す誘電体層10を構成することになるセラミックグリーンシートを製造するために、誘電体塗料(グリーンシート用塗料)を準備する。誘電体塗料は、誘電体原料(セラミック粉体)と有機ビヒクルとを混練して得られる有機溶剤系塗料で構成される。
- [0029] 誘電体原料としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、混合して用いることができる。誘電体原料は、通常、平均粒子径が0. 4 μ m以下、好ましくは0. 1～3. 0 μ m程度の粉体として用いられる。なお、きわめて薄いグリーンシートを形成するためには、グリーンシート厚みよりも細かい粉体を使用することが望ましい。
- [0030] 有機ビヒクルとは、バインダ樹脂を有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いられるバインダ樹脂としては、特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂などの通常の各種バインダが用いられるが、好ましくはポリビニルブチラールなどのブチラール系樹脂が用いられる。
- [0031] 有機ビヒクルに用いられる有機溶剤は、特に限定されず、たとえばテルピネオール、アルコール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエンなどの有機溶剤が用いられる。
- [0032] バインダ樹脂は、予め、メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノールの内の少

なくとも一種類以上のアルコール系溶剤に溶解濾過させて溶液にしておき、その溶液に、誘電体粉体およびその他の成分を添加することが好ましい。高重合度のバインダ樹脂は溶剤に溶け難く、通常の方法では、塗料の分散性が悪化する傾向にある。本実施形態の方法では、高重合度のバインダ樹脂を上述の良溶媒に溶解してから、その溶液にセラミック粉体およびその他の成分を添加するために、塗料分散性を改善することができ、未溶解樹脂の発生を抑制することができる。なお、上述の溶剤以外の溶剤では、固体分濃度を上げられないと共に、ラッカ一粘度の経時変化が増大する傾向にある。

- [0033] 誘電体塗料中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、帶電除剤、誘電体、ガラスフリット、絶縁体などから選択される添加物が含有されても良い。
- [0034] 本実施形態では、分散剤としては、特に限定されないが、好ましくはポリエチレンゴリュール系のノニオン性分散剤が用いられ、その親水性・親油性バランス(HLB)値が5ー6である。分散剤は、セラミック粉体100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上1.5質量部以下、さらに好ましくは0.5質量部以上1.0質量部以下添加されている。
- [0035] 本実施形態では、可塑剤としては、好ましくはフタル酸ジオクチルが用いられ、バインダ樹脂100質量部に対して、好ましくは40質量部以上70質量部以下、さらに好ましくは40ー60質量部で含有してある。他の可塑剤に比較して、フタル酸ジオクチルは、シート強度およびシート伸びの双方の点で好ましく、支持体からの剥離強度が小さく剥がれやすいので特に好ましい。なお、この可塑剤の含有量が少なすぎると、シート伸びが小さく、可撓性が小さくなる傾向にある。また、含有量が多すぎると、シートから可塑剤がブリードアウトして、シートに対する可塑剤の偏析が発生しやすく、シートの分散性が低下する傾向にある。
- [0036] バインダ樹脂は、誘電体粉体100質量部に対して、好ましくは5質量部以上6.5質量部以下で含まれる。バインダ樹脂の含有量が少なすぎると、シート強度が低下すると共にスタック性(積層時の接着性)が劣化する傾向にある。また、バインダ樹脂の含有量が多すぎると、バインダ樹脂の偏析が発生して分散性が悪くなる傾向にあり、シート表面粗さが劣化する傾向にある。

- [0037] 誘電体塗料には、好ましくは帯電除去剤が含まれ、その帯電助剤が、イミダゾリン系帯電除去剤であることが好ましい。帯電助剤は、セラミック粉体100質量部に対して0.1質量部以上0.75質量部以下、さらに好ましくは、0.25～0.5質量部で含まれる。帯電除去剤の添加量が少なすぎると、帯電除去の効果が小さくなり、多すぎると、シートの表面粗さが劣化すると共に、シート強度が劣化する傾向にある。帯電除去の効果が小さいと、セラミックグリーンシート10aから支持体としてのキャリアシート30を剥がす際に静電気が発生しやすく、グリーンシートにしわが発生する等の不都合が発生しやすい。
- [0038] この誘電体塗料を用いて、ドクターブレード法などにより、たとえば図4に示すように、第2支持シートとしてのキャリアシート30上に、好ましくは0.5～30μm、より好ましくは0.5～10μm程度の厚みで、グリーンシート10aを形成する。グリーンシート10aは、キャリアシート30の表面に形成された後に乾燥される。グリーンシート10aの乾燥温度は、好ましくは50～100°Cであり、乾燥時間は、好ましくは1～20分である。乾燥後のグリーンシート10aの厚みは、乾燥前に比較して、5～25%の厚みに収縮する。乾燥後のグリーンシートの厚みは、3μm以下が好ましい。
- [0039] (2) 上記のキャリアシート30とは別に、図2(A)に示すように、第1支持シートとしてのキャリアシート20を準備し、その上に、剥離層22を形成し、その上に、所定パターンの電極層12aを形成し、その前後に、その電極層12aが形成されていない剥離層22の表面に、電極層12aと実質的に同じ厚みの余白パターン層24を形成する。
- [0040] キャリアシート20および30としては、たとえばPETフィルムなどが用いられ、剥離性を改善するために、剥離容易化表面処理してあるものが好ましい。これらのキャリアシート20および30の厚みは、特に限定されないが、好ましくは、5～100μmである。これらのキャリアシート20および30の厚みは、同じでも異なっていても良い。
- [0041] 本実施形態では、図2(A)に示すように、第1支持シートとしてのキャリアシート20の表面20aには、剥離性を改善するための剥離容易化表面処理が全面に施してある。全面に剥離容易化表面処理が施された部分を、全面処理部分21aということにする。その表面に、電極層12aおよび余白パターン層24が形成してある。なお、電極層12aなどが形成されない部分が、キャリアシート20の裏面20bと定義される。

- [0042] なお、剥離容易化表面処理としては、キャリアシート20の表面にシリコンなどをコーティング処理する方法、アルキド樹脂をコーティングする方法、メラミン樹脂をコーティングする方法などが例示される。
- [0043] キャリアシート20の裏面20bには、剥離容易化表面処理が部分的に成された一部処理部分21bと、表面処理が未処理である粘着可能部分23とが形成してある。図2(B)に示す一部処理部分21bの幅W1は、電極層12aおよび余白パターン層24の幅に対して同等以上の幅であるが、キャリアシート20の幅Wよりは狭く、一部処理部分21bの両側に、未処理部分である粘着可能部分23が形成される。
- [0044] 粘着可能部分の幅W2は、好ましくは3ー30mm、さらに好ましくは5ー10mmである。なお、本発明では、片側の粘着可能部分23は、なくてもよい。本実施形態では、全面処理部分21aおよび一部処理部分21bは、キャリアシート20の長手方向Xに沿って連続して形成してある。また、粘着可能部分23も、キャリアシート20の長手方向Xに沿って連続して形成してある。
- [0045] キャリアシート20の表面21aに形成される剥離層22は、好ましくは図4に示すグリーンシート10aを構成する誘電体と同じ誘電体粒子を含む。また、この剥離層22は、誘電体粒子以外に、バインダと、可塑剤と、離型剤とを含む。誘電体粒子の粒径は、グリーンシートに含まれる誘電体粒子の粒径と同じでも良いが、より小さいことが好ましい。
- [0046] 本実施形態では、剥離層22の厚みは、電極層12aの厚み以下の厚みであることが好ましく、電極層の厚みに対して、好ましくは60%以下の厚み、さらに好ましくは30%以下に設定する。
- [0047] 剥離層22の塗布方法としては、特に限定されないが、きわめて薄く形成する必要があるために、たとえばワイヤーバーコーターまたはダイコーターを用いる塗布方法が好ましい。なお、剥離層の厚みの調整は、異なるワイヤー径のワイヤーバーコーターを選択することで行うことができる。すなわち、剥離層の塗布厚みを薄くするためには、ワイヤー径の小さいものを選択すれば良く、逆に厚く形成するためには、太いワイヤー径のものを選択すればよい。剥離層22は、塗布後に乾燥される。乾燥温度は、好ましくは、50ー100° Cであり、乾燥時間は、好ましくは1ー10分である。

- [0048] 剥離層22のためのバインダとしては、たとえば、アクリル樹脂、ポリビニルブチラーレ、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、または、これらの共重合体からなる有機質、またはエマルジョンで構成される。剥離層22に含まれるバインダは、グリーンシート10aに含まれるバインダと同じでも異なっていても良いが同じであることが好ましい。
- [0049] 剥離層22のための可塑剤としては、特に限定されないが、たとえばフタル酸エステル、フタル酸ジオクチル、アジピン酸、磷酸エステル、グリコール類などが例示される。剥離層22に含まれる可塑剤は、グリーンシート10aに含まれる可塑剤と同じでも異なっていても良い。
- [0050] 剥離層22のための剥離剤としては、特に限定されないが、たとえばパラフィン、ワックス、シリコーン油などが例示される。剥離層22に含まれる剥離剤は、グリーンシート10aに含まれる剥離剤と同じでも異なっていても良い。
- [0051] バインダは、剥離層22中に、誘電体粒子100質量部に対して、好ましくは2.5—200質量部、さらに好ましくは5—30質量部、特に好ましくは8—30質量部程度で含まれる。
- [0052] 可塑剤は、剥離層22中に、バインダ100質量部に対して、0—200質量部、好ましくは20—200質量部、さらに好ましくは50—100質量部で含まれることが好ましい。
- [0053] 剥離剤は、剥離層22中に、バインダ100質量部に対して、0—100質量部、好ましくは2—50質量部、さらに好ましくは5—20質量部で含まれることが好ましい。
- [0054] 剥離層22をキャリアシート20の表面に形成した後、図2(A)に示すように、剥離層22の表面に、焼成後に内部電極層12を構成することになる電極層12aを所定パターンで形成する。電極層12aの厚さは、好ましくは0.1—2 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.1—1.0 $\mu\text{m}$ 程度である。電極層12aは、単一の層で構成してあってもよく、あるいは2以上の組成の異なる複数の層で構成してあってもよい。
- [0055] 電極層12aは、たとえば電極塗料を用いる印刷法などの厚膜形成方法、あるいは蒸着、スパッタリングなどの薄膜法により、剥離層22の表面に形成することができる。厚膜法の1種であるスクリーン印刷法あるいはグラビア印刷法により、剥離層22の表面に電極層12aを形成する場合には、以下のようにして行う。

- [0056] まず、電極塗料を準備する。電極塗料は、各種導電性金属や合金からなる導電体材料、あるいは焼成後に上記した導電体材料となる各種酸化物、有機金属化合物、またはレジネート等と、有機ビヒクルとを混練して調製する。
- [0057] 電極塗料を製造する際に用いる導体材料としては、NiやNi合金さらにはこれらの混合物を用いる。このような導体材料は、球状、リン片状等、その形状に特に制限はなく、また、これらの形状のものが混合したものであってもよい。また、導体材料の平均粒子径は、通常、0.1—2 μm、好ましくは0.2—1 μm程度のものを用いればよい。
- [0058] 有機ビヒクルは、バインダおよび溶剤を含有するものである。バインダとしては、例えばエチルセルロース、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、または、これらの共重合体などが例示されるが、特にポリビニルブチラールなどのブチラール系が好ましい。
- [0059] バインダは、電極塗料中に、導体材料(金属粉体)100質量部に対して、好ましくは8—20質量部含まれる。溶剤としては、例えばテルピネオール、ブチルカルビトール、ケロシン等公知のものはいずれも使用可能である。溶剤含有量は、塗料全体に対して、好ましくは20—55質量%程度とする。
- [0060] 接着性の改善のために、電極塗料には、可塑剤が含まれることが好ましい。可塑剤としては、フタル酸ベンジルブチル(BBP)などのフタル酸エステル、アジピン酸、燐酸エステル、グリコール類などが例示される。可塑剤は、電極塗料中に、バインダ10質量部に対して、好ましくは10—300質量部、さらに好ましくは10—200質量部である。なお、可塑剤または粘着剤の添加量が多すぎると、電極層12aの強度が著しく低下する傾向にある。また、電極層12aの転写性を向上させるために、電極塗料中に、可塑剤および／または粘着剤を添加して、電極塗料の接着性および／または粘着性を向上させることが好ましい。
- [0061] 剥離層22の表面に、所定パターンの電極塗料層を印刷法で形成した後、またはその前に、電極層12aが形成されていない剥離層22の表面に、電極層12aと実質的に同じ厚みの余白パターン層24を形成する。余白パターン層24は、図4に示すグリー

ンシート10aと同様な材質で構成され、同様な方法により形成される。電極層12aおよび余白パターン層12aは、必要に応じて乾燥される。乾燥温度は、特に限定されないが、好ましくは70～120° Cであり、乾燥時間は、好ましくは5～15分である。

- [0062] (3) 上記のキャリアシート20および30とは別に、図2(A)に示すように、第3支持シートとしてのキャリアシート26を準備する。その表面には、接着層28が形成され、接着層転写用シートとなる。キャリアシート26は、キャリアシート20または30と同様なシートで構成される。
- [0063] 接着層28の組成は、離型剤を含まない以外は、剥離層22と同様である。すなわち、接着層28は、バインダと、可塑剤と、離型剤とを含む。接着層28には、グリーンシート10aを構成する誘電体と同じ誘電体粒子を含ませても良いが、誘電体粒子の粒径よりも厚みが薄い接着層を形成する場合には、誘電体粒子を含ませない方がよい。また、接着層28に誘電体粒子を含ませる場合には、その誘電体粒子の粒径は、グリーンシートに含まれる誘電体粒子の粒径より小さいことが好ましい。
- [0064] 可塑剤は、接着層28中に、バインダ100質量部に対して、0～200質量部、好ましくは20～200質量部、さらに好ましくは50～100質量部で含まれることが好ましい。
- [0065] 接着層28は、さらに帶電除剤を含み、当該帶電除剤は、イミダゾリン系界面活性剤の中の1つを含み、帶電除剤の重量基準添加量は、バインダ(有機高分子材料)の重量基準添加量以下であることが好ましい。すなわち、帶電除剤は、接着層28中に、バインダ100質量部に対して、0～200質量部、好ましくは20～200質量部、さらに好ましくは50～100質量部で含まれることが好ましい。
- [0066] 接着層28の厚みは、0.02～0.3 μm程度が好ましく、しかもグリーンシートに含まれる誘電体粒子の平均粒径よりも薄いことが好ましい。また、接着層28の厚みが、グリーンシート10aの厚みの1/10以下であることが好ましい。
- [0067] 接着層28の厚みが薄すぎると、接着力が低下し、厚すぎると、その接着層の厚みに依存して焼結後の素子本体の内部に隙間ができやすく、その体積分の静電容量が著しく低下する傾向にある。
- [0068] 接着層28は、第3支持シートとしてのキャリアシート26の表面に、たとえばバーコーター法、ダイコータ法、リバースコーティング法、ディップコーティング法、キスコーティング法など

の方法により形成され、必要に応じて乾燥される。乾燥温度は、特に限定されないが、好ましくは室温～80° Cであり、乾燥時間は、好ましくは1～5分である。

- [0069] (4) 図2(A)に示す電極層12aおよび余白パターン層24の表面に、接着層を形成するために、本実施形態では、転写法を採用している。すなわち、図2(A)に示すように、キャリアシート26の接着層28を、電極層12aおよび余白パターン層24の表面に押し付け、加熱加圧して、その後キャリアシート26を剥がすことにより、接着層28を、電極層12aおよび余白パターン層24の表面に転写する。なお、接着層28の転写は、図4に示すグリーンシート10aの表面に対して行ってても良い。
- [0070] 転写時の加熱温度は、40～100° Cが好ましく、また、加圧力は、0.2～15MPaが好ましい。加圧は、プレスによる加圧でも、カレンダロールによる加圧でも良いが、一対のロールにより行うことが好ましい。
- [0071] その後に、電極層12aおよび余白パターン層24の上に、接着層28を介して、図4に示すキャリアシート30の表面に形成してあるグリーンシート10aを転写する。この転写時の加熱および加圧は、プレスによる加圧・加熱でも、カレンダロールによる加圧・加熱でも良いが、一対のロールにより行うことが好ましい。その加熱温度および加圧力は、接着層28を転写するときと同様である。
- [0072] その後、図5に示すように、グリーンシート10aの表面に、接着層28を転写する。その時の転写は、図3に示す接着層28の転写と同様である。次に、図6に示すように、キャリアシート26を引き剥がせば、積層単位U1が形成された積層単位付きキャリアシート20が得られる。積層単位U1は、最表面に接着層28が形成しており、内部にグリーンシート10aと電極層12aとを有する5層の積層構造である。
- [0073] この積層単位U1が表面に形成されたキャリアシート20は、図7に示すように、巻回されてロール体Rとなる。ロール体Rは、搬送および保管が容易である。ロール体Rに巻回された積層単位付きキャリアシート20は、図8に示すように重ねられる。
- [0074] すなわち、図8に示すように、キャリアシート20の表面に形成してある積層単位U1の最も上に位置する接着層28は、その上に位置するキャリアシート20の裏面20bに形成してある一部処理部分21bに対して接触し、粘着可能部分23には接触しない。一部処理部分21bは、剥離容易化表面処理が成された部分であり、接着層28が接

触しても接着しない。

- [0075] そのため、図7に示すように、ロールRからは、積層単位付きキャリアシート20を容易に巻き解すことができる。しかも、積層単位付きキャリアシート20を巻き解したとしても、接着層28を含む積層単位U1の一部がキャリアシート20の裏面に貼り付くこともない。
- [0076] (5) ロールRを搬送または保管後に、積層単位付きキャリアシート20を巻き解し、必要に応じて、このシート20を必要な長さに切断し、積層単位U1を転写法により積層する。具体的には、まず、図9に示すように、下型50の上に、外装用グリーンシート40(電極層が形成されていないグリーンシートを複層積層した厚めの積層体)が形成されたキャリアシートを固定する。その後、その外装用グリーンシート40の上に、順次、積層単位U1を積層する。
- [0077] 積層単位U1の積層に際しては、積層単位U1が形成してあるキャリアシート20を、その裏面20bが上を向くようにして、グリーンシート40の上面に積層単位U1の接着層28を押し付ける。加圧力をキャリアシート20に加えるために、上型52を用いても良く、上型52をキャリアシート20の裏面20bに接触させて下側50の方向に押し付けても良い。
- [0078] その後に、図10に示すように、上型52を取り除き、キャリアシート20の裏面20bに、剥離治具としての粘着テープ(粘着シート)70を貼り付ける。キャリアシート20の裏面20bには、剥離容易化表面処理が成されていない粘着可能部分23が存在するために、粘着テープ70は、キャリアシート20の裏面に都合良く貼り付く。
- [0079] その後に、粘着テープ70を上側に捲り上げれば、粘着テープと共に、キャリアシート20が捲り上がり、図11に示すように、積層単位U1からキャリアシート20が剥離される。図9ー図11に示す動作を繰り返すことで、外装用グリーンシート40の上に積層単位U1を多数積層することができる。積層単位U1を多数積層し、必要な積層数でグリーンシート10aおよび電極層12aを形成した後、最上部に、外装用グリーンシート40を積層し、その後に、最終加圧を行う。
- [0080] 最終加圧時の圧力は、好ましくは10ー200MPaである。また、加熱温度は、40ー100°Cが好ましい。その後に、積層体を所定サイズに切断し、グリーンチップを形成

する。このグリーンチップは、脱バインダ処理、焼成処理が行われ、そして、誘電体層を再酸化させるため、熱処理が行われる。

[0081] 脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、内部電極層の導電体材料にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

[0082] 升温速度:5～300°C／時間、特に10～50°C／時間、

保持温度:200～400°C、特に250～350°C、

保持時間:0.5～20時間、特に1～10時間、

雰囲気:加湿したN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガス。

[0083] 焼成条件は、下記の条件が好ましい。

升温速度:50～500°C／時間、特に200～300°C／時間、

保持温度:1100～1300°C、特に1150～1250°C、

保持時間:0.5～8時間、特に1～3時間、

冷却速度:50～500°C／時間、特に200～300°C／時間、

雰囲気ガス:加湿したN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガス等。

[0084] ただし、焼成時の空気雰囲気中の酸素分圧は、10<sup>-2</sup>Pa以下、特に10<sup>-2</sup>～10<sup>-8</sup>Paにて行うことが好ましい。前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にあり、また、酸素分圧があまり低すぎると、内部電極層の電極材料が異常焼結を起こし、途切れてしまう傾向にある。

[0085] このような焼成を行った後の熱処理は、保持温度または最高温度を、好ましくは1000°C以上、さらに好ましくは1000～1100°Cとして行うことが好ましい。熱処理時の保持温度または最高温度が、前記範囲未満では誘電体材料の酸化が不十分なために絶縁抵抗寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲をこえると内部電極のNiが酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。熱処理の際の酸素分圧は、焼成時の還元雰囲気よりも高い酸素分圧であり、好ましくは10<sup>-3</sup>Pa～1Pa、より好ましくは10<sup>-2</sup>Pa～1Paである。前記範囲未満では、誘電体層2の再酸化が困難であり、前記範囲をこえると内部電極層12が酸化する傾向にある。そして、そのほかの熱処理条件は下記の条件が好ましい。

[0086] 保持時間:0～6時間、特に2～5時間、

冷却速度:50～500°C／時間、特に100～300°C／時間、

雰囲気用ガス:加湿したN<sub>2</sub>ガス等。

[0087] なお、N<sub>2</sub>ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は0～75°C程度が好ましい。また脱バインダ処理、焼成および熱処理は、それぞれを連続して行つても、独立に行つてもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、熱処理の保持温度に達したときに雰囲気を変更して熱処理を行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度までN<sub>2</sub>ガスあるいは加湿したN<sub>2</sub>ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、熱処理時の保持温度まで冷却した後は、再びN<sub>2</sub>ガスあるいは加湿したN<sub>2</sub>ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、熱処理に際しては、N<sub>2</sub>ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、熱処理の全過程を加湿したN<sub>2</sub>ガス雰囲気としてもよい。

[0088] このようにして得られた焼結体(素子本体4)には、例えばバレル研磨、サンドブラスト等にて端面研磨を施し、端子電極用塗料を焼きつけて端子電極6, 8が形成される。端子電極用塗料の焼成条件は、例えば、加湿したN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガス中で600～800°Cにて10分間～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、端子電極6, 8上にめつき等を行うことによりパッド層を形成する。なお、端子電極用塗料は、上記した電極塗料と同様にして調製すればよい。

このようにして製造された本発明の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

[0089] 本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法では、グリーンシート10aが破壊または変形されることなく、グリーンシート10aの表面に高精度に乾式タイプの電極層12aを容易且つ高精度に転写することが可能である。

[0090] さらに、本実施形態の製造方法では、電極層またはグリーンシートの表面に、転写法により接着層28を形成し、その接着層28を介して、電極層12aをグリーンシート10aの表面に接着する。接着層28を形成することで、電極層12aをグリーンシート10a

の表面に接着させて転写する際に、高い圧力や熱が不要となり、より低圧および低温での接着が可能になる。したがって、グリーンシート10aが極めて薄い場合でも、グリーンシート10aが破壊されることはなくなり、電極層12aおよびグリーンシート10aを良好に積層することができ、短絡不良なども発生しない。

- [0091] さらにまた、本実施形態では、電極層12aまたはグリーンシート10aの表面に接着層28をダイレクトに塗布法などで形成せずに、転写法により形成することから、接着層28の成分が電極層12aまたはグリーンシート10aに染み込むことがないと共に、極めて薄い接着層28の形成が可能になる。たとえば接着層28の厚みは、0.02~0.3 μm程度に薄くすることができる。接着層28の厚みは薄くとも、接着層28の成分が電極層12aまたはグリーンシート10aに染み込むことがないことから、接着力は十分であり、しかも、電極層12aまたはグリーンシート10aの組成に悪影響を与えるおそれがない。
- [0092] 特に、本実施形態によれば、支持シートとしてのキャリアシート20の裏面20bには、粘着可能部分23が存在するために、その裏面20bには、図10に示すように、粘着テープ(粘着シート)70などの剥離治具を取り付けることができる。したがって、キャリアシート20を積層単位U1から剥がす際には、キャリアシート20の裏面20bに粘着テープ70を貼り付けて、キャリアシート20を容易に剥がすことができ、積層単位U1の積層作業(転写および接着工程を含む)の効率化を図ることができる。
- [0093] また、本実施形態の方法では、キャリアシート20の裏面20bに、図8に示すように、積層単位U1の幅と同等以上の幅W1の剥離容易化表面処理が成されている。そのため、積層単位付きキャリアシート20を巻き取り、ロール体Rを形成する際でも、積層単位U1の表面の接着層28がキャリアシート20の裏面20bに貼り付くこともない。したがって、ロール体Rの巻き解し時に、積層単位U1の最表面層が欠損するなどの不都合もない。したがって、積層単位U1を、良好に積層(転写および接着工程を含む)し、誘電体層10および/または内部電極層12の薄層化および多層化に寄与することができる。
- [0094] なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

たとえば、本発明の方法は、積層セラミックコンデンサの製造方法に限らず、他の積層型電子部品の製造方法としても適用することが可能である。

また、上述した実施形態では、図6および図7に示すように、キャリアシート20の表面に形成される積層単位U1が5層であるが、本発明では、積層単位U1は、5層に限らず、何層であっても良い。また、キャリアシート20の表面に形成される積層単位U1は、グリーンシート10aの単層、内部電極層12aの単層、接着層28の単層、あるいはこれらの組合せであっても良い。

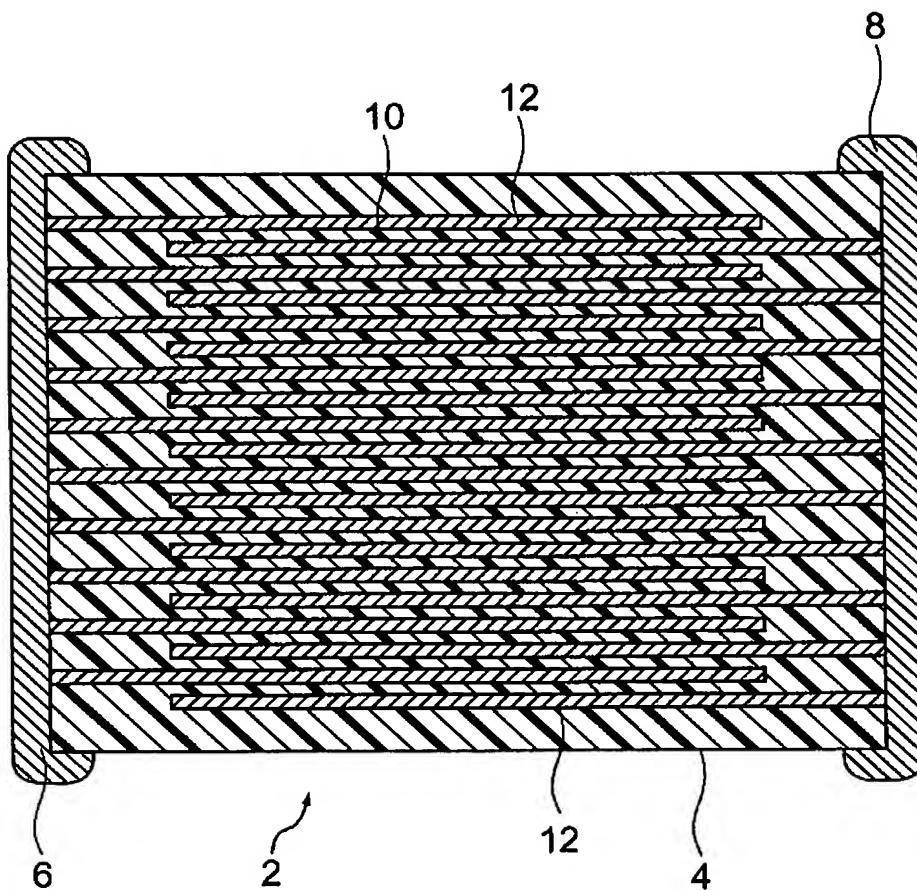
[0095] 以上説明してきたように、本発明によれば、グリーンシートおよび／または電極層を含む積層単位が形成された支持シートを巻き取る際には、積層単位が支持シートの裏面に貼り付くことが無く、容易に巻き解すことができる。しかも、積層単位を積層する際には、積層単位から支持シートを容易に剥離することができる。

## 請求の範囲

- [1] 支持シートの表面に、電極層および／またはグリーンシートから成る積層単位を積層し、積層単位付き支持シートを形成する工程と、  
前記積層単位付き支持シートを巻き取り、ロール体を形成する工程と、  
前記ロール体を巻き解し、前記積層単位付き支持シートを、積層すべき層の上に置き、前記支持シートを前記積層単位から引きはがし、前記積層単位を積層する工程とを有するグリーンシートの積層方法であって、  
前記支持シートの裏面には、前記積層単位の幅と同等以上の幅の剥離容易化表面処理が成されており、しかも、剥離容易化表面処理が成されていない粘着可能部分が形成してあることを特徴とするグリーンシートの積層方法。
- [2] 前記粘着可能部分が、前記支持シートの裏面に、支持シートの長手方向に沿って連続的または断続的に形成してある請求項1に記載のグリーンシートの積層方法。
- [3] 前記剥離容易化表面処理が施してある部分が、前記支持シートの裏面に長手方向に沿って連続的に形成してある請求項1に記載のグリーンシートの積層方法。
- [4] 前記粘着可能部分が、前記支持シートの裏面に、支持シートの幅方向片側または両側に形成してある請求項1～3のいずれかに記載のグリーンシートの積層方法。
- [5] 前記支持シートの表面に、裏面の剥離容易化表面処理の幅と同等以上の剥離容易化表面処理が施してある請求項1～4のいずれかに記載のグリーンシートの積層方法。
- [6] 前記積層単位の表面には、接着層が積層されることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のグリーンシートの積層方法。
- [7] 前記支持シートの裏面に、粘着シートを貼り付け、この粘着シートを用いて、前記支持シートを前記積層単位から引きはがすことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のグリーンシートの積層方法。
- [8] 前記ロール体を巻き解し、前記積層単位付き支持シートを切断し、切断された前記積層単位付き支持シートを、積層すべき層の上に置き、前記支持シートを前記積層単位から引きはがし、前記積層単位を積層する請求項1～7のいずれかに記載のグリーンシートの積層方法。

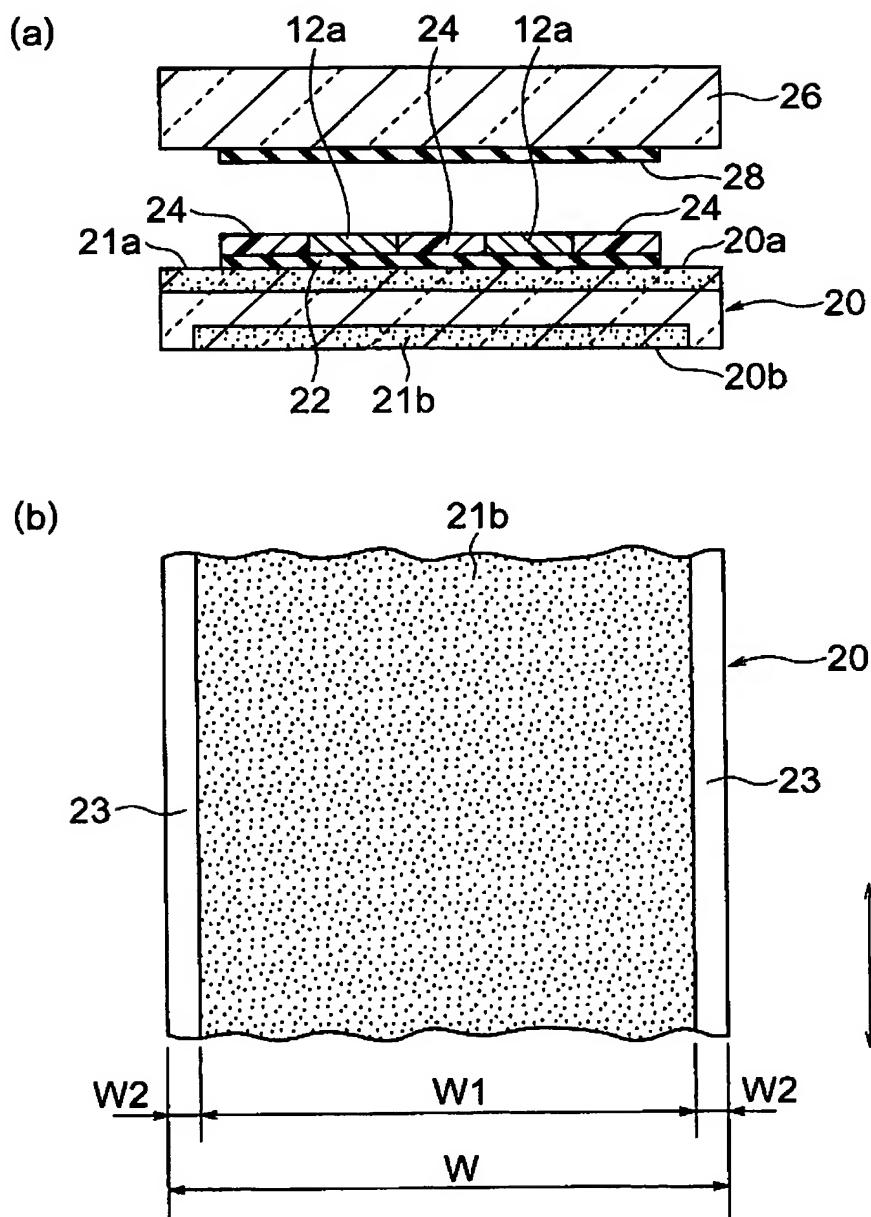
- [9] 前記積層単位が、所定パターンの電極層と、その所定パターンの電極層の間の余白部分に形成してある余白パターン層とを有する請求項1ー8のいずれかに記載のグリーンシートの積層方法。
- [10] 請求項1ー9のいずれかに記載のグリーンシートの積層方法を用いて積層された積層体を、脱バインダ処理して焼成することを特徴とする積層セラミック電子部品の製造方法。

[図1]

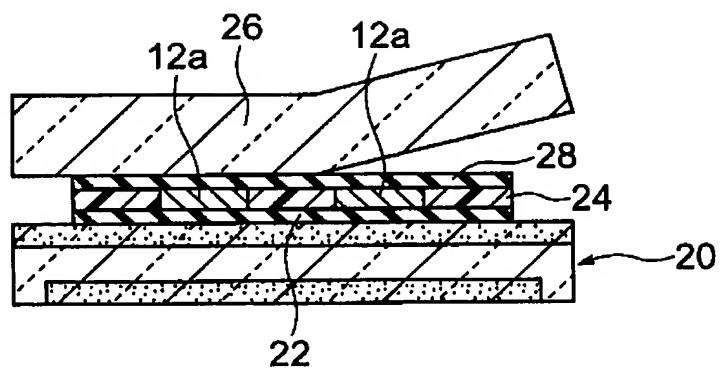
図 1

[図2]

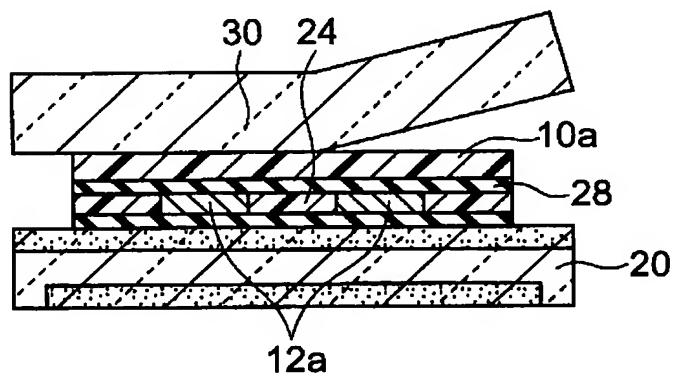
図 2



[図3]

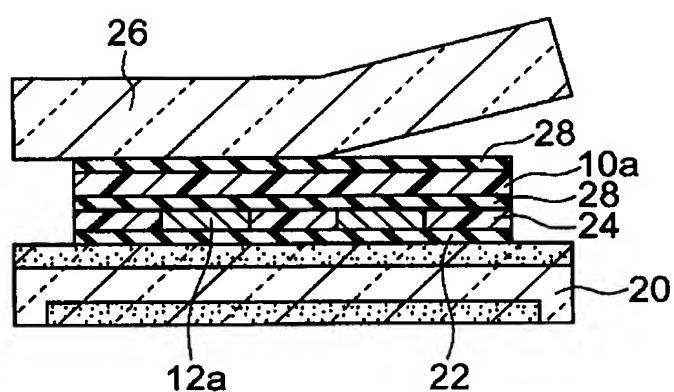
図 3

[図4]

図 4

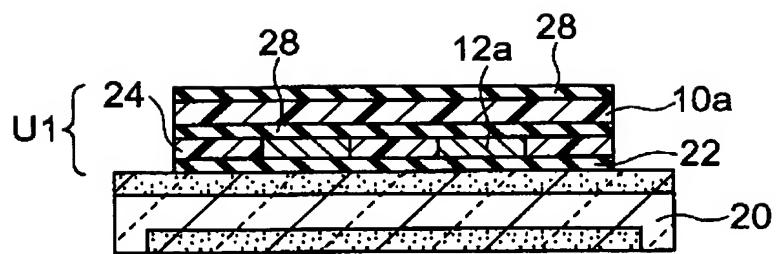
[図5]

図 5



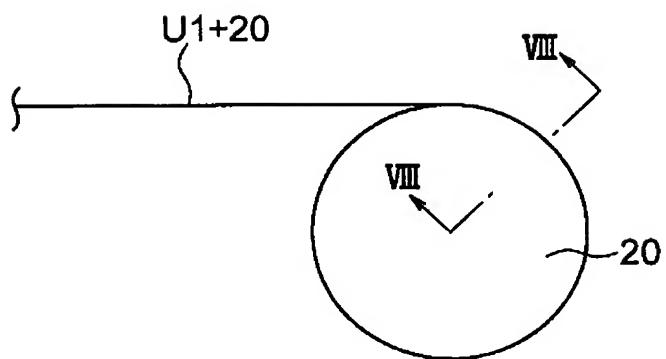
[図6]

図 6



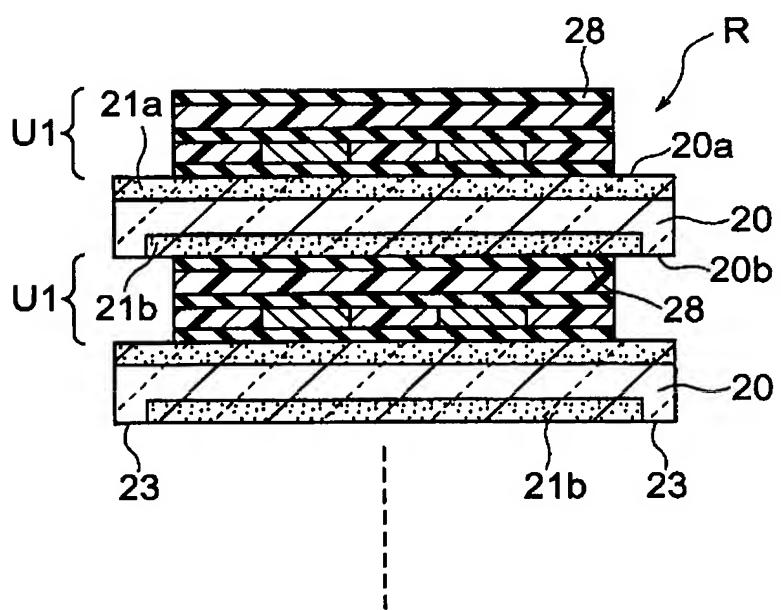
[図7]

図 7



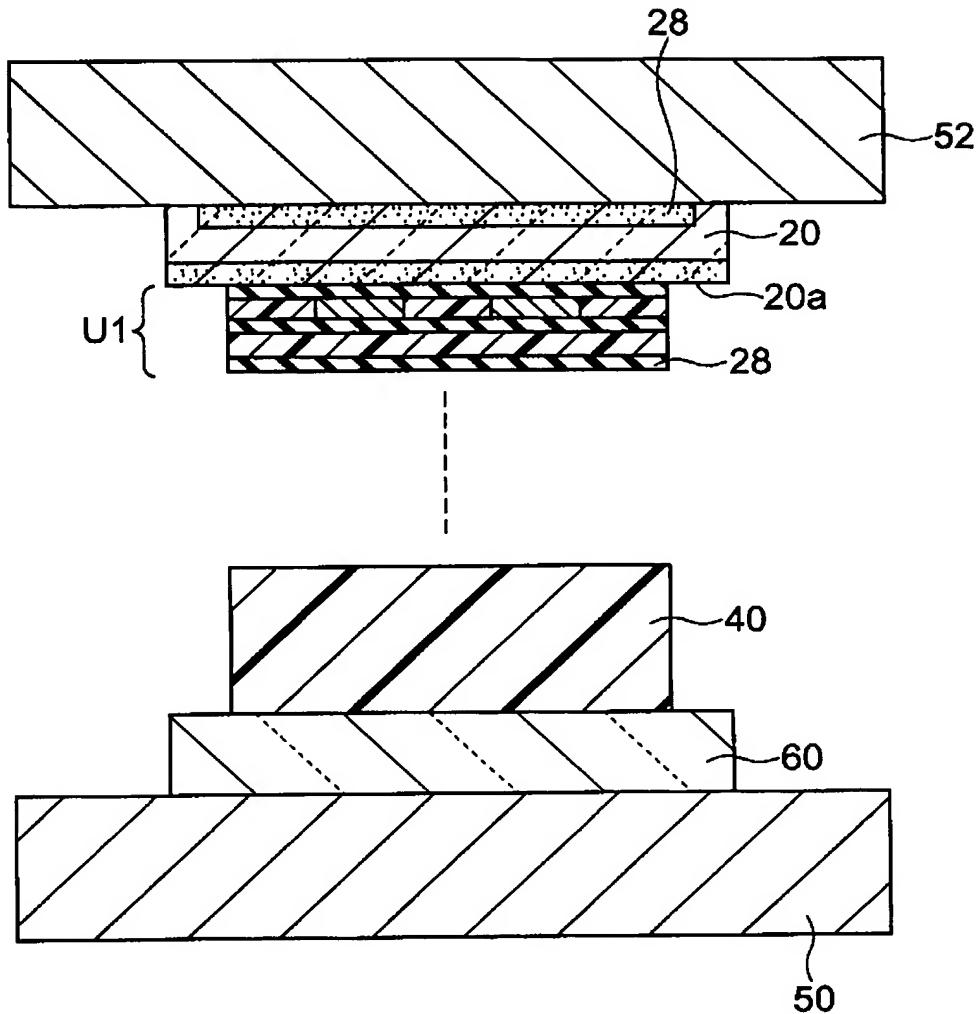
[図8]

図 8



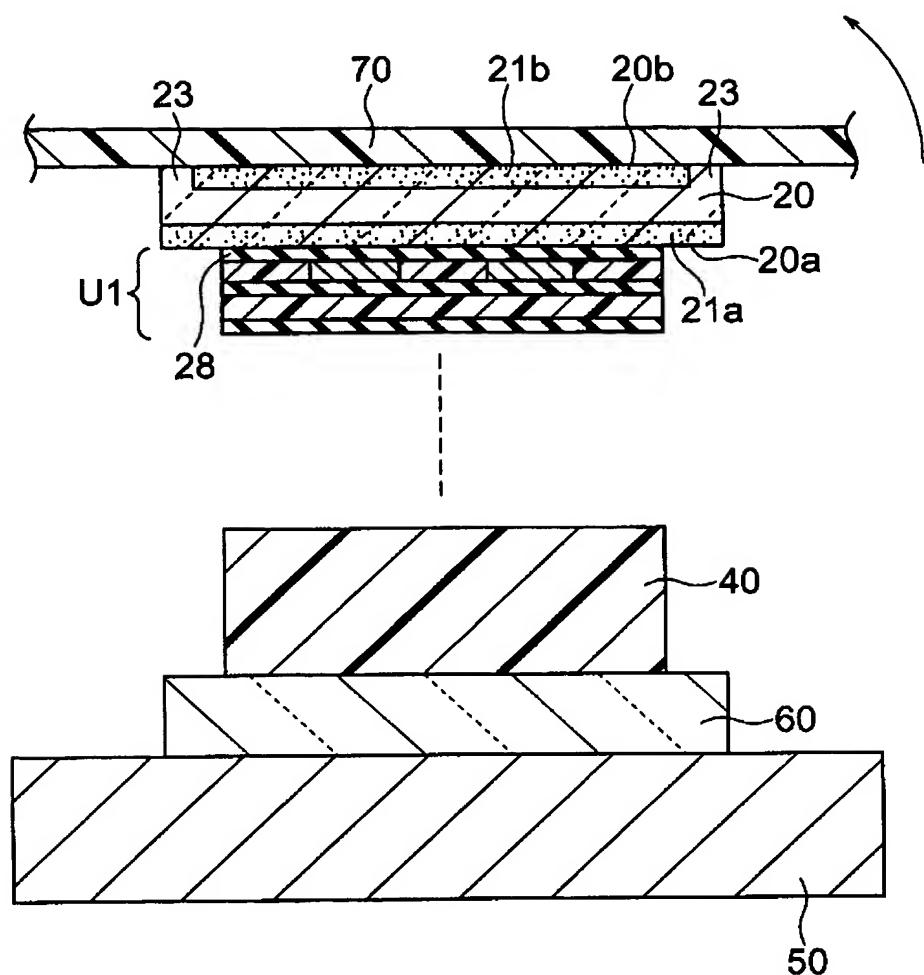
[図9]

図 9

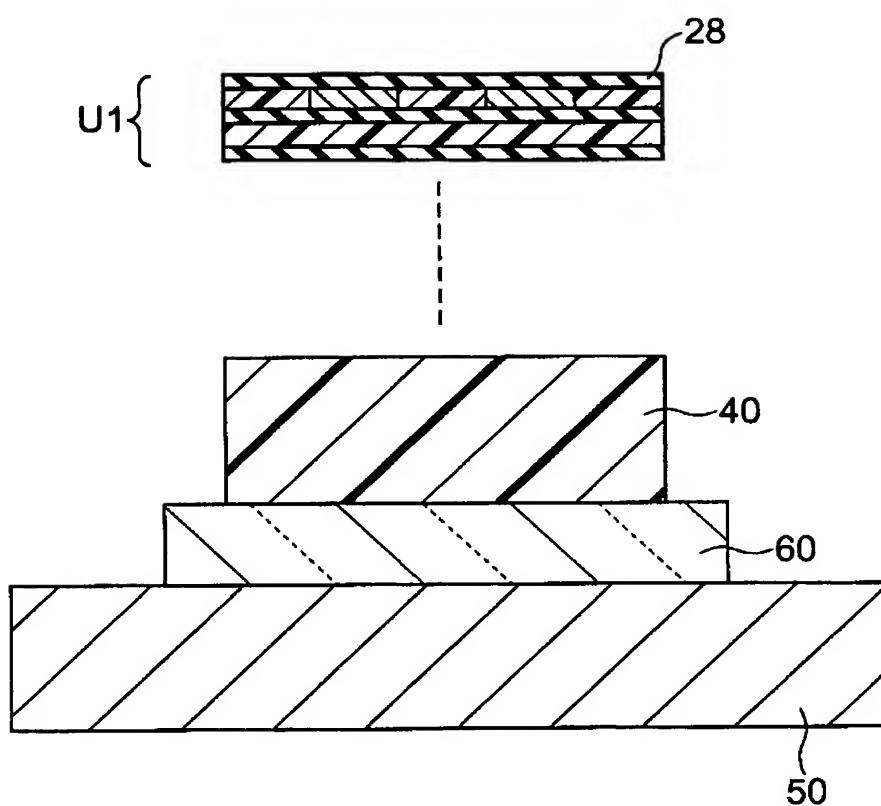


[図10]

図 10



[図11]

図 11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.C1<sup>7</sup> H01G4/12, H01G4/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.C1<sup>7</sup> H01G4/12, H01G4/30Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-44064 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 February, 2001 (16.02.01), Par. Nos. [0024] to [0036]; Fig. 3 (Family: none)	1-10
Y	JP 11-67577 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 March, 1999 (09.03.99), Par. Nos. [0001] to [0004]; Figs. 3 to 4 (Family: none)	1-10
Y	JP 8-62837 A (Konica Corp.), 08 March, 1996 (08.03.96), Par. Nos. [0090], [0097], [0098]; Figs. 4, 9 to 11 (Family: none)	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 November, 2004 (26.11.04)Date of mailing of the international search report  
14 December, 2004 (14.12.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/008530

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-238646 A (TDK Corp.), 31 August, 1999 (31.08.99), Claims 1 to 7; Figs. 1, 2 & EP 923094 A2 & US 6550117 B1	6, 9

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/008530

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' H01G 4/12, H01G 4/30

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' H01G 4/12, H01G 4/30

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-44064 A (松下電器産業株式会社) 2001.02.16, 段落【0024】-【0036】, 図3 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 11-67577 A (松下電器産業株式会社) 1999.03.09, 段落【0001】-【0004】, 図3-4 (ファミリーなし)	1-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

26. 11. 2004

## 国際調査報告の発送日

14.12.2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山田 正文

5R 3387

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 8-62837 A (コニカ株式会社) 1996. 03. 08, 段落【0090】【0097】 【0098】 , 図4、9-11 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 11-238646 A (TDK株式会社) 1999. 08. 31, 請求項1-7, 図1、2 & EP 923094 A2 & US 6550117 B1	6、9